

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-255609

(43)Date of publication of application : 05.10.1993

(51)Int.Cl. C09C 1/36

(21)Application number : 04-344465

(71)Applicant : IMPERIAL CHEM IND PLC <ICI>

(22)Date of filing : 24.12.1992

(72)Inventor : ROULSTONE BRIAN J  
WATERS JULIAN A

(30)Priority

Priority number : 91 9127293 Priority date : 23.12.1991 Priority country : GB

## (54) POLYMER-MODIFIED PARTICULATE TITANIUM DIOXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymer-modified particulate titanium dioxide excellent in sheen and coin mar resistance and useful for coatings, etc., by carrying out an aqueous emulsion polymerization, etc., of a specific water soluble compound to form an aqueous dispersion and mixing titanium dioxide particles with the aqueous dispersion to effect bonding.

CONSTITUTION: A colloiddally stable aqueous dispersion of polymer particles is prepared by carrying out an aqueous emulsion polymerization to be initiated by free radicals of a polymeric water soluble compound containing one or more moieties chemically bondable to a polymer and adsorbable onto titanium dioxide particles such as a polymer of acrylamide. This aqueous dispersion is mixed with a colloiddally stabilized aqueous dispersion of titanium dioxide particles to effect automatic bonding and as a result, a desired titanium dioxide composed of organic polymeric particles bonded to titanium dioxide-containing particles having a number average particle size (Dt) of 100-400 nm is obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 100～400nmの数平均粒度(Dt)の二酸化チタン含有粒子に結合されしかも二酸化チタン粒子の周りに収容させ得るような粒度の有機重合体粒子よりなる、共重合体で改質したものも含めて重合体で改質した粒状二酸化チタンであって、

a) 重合体粒子はそれらを二酸化チタン粒子に結合させる前に予備形成されており、  
b) 重合体粒子は(i)重合の進行中にこれが形成されつつある時に該重合体に化学的に結合する水溶性化合物の存在下に行なう、フリーラジカルで開始される水性乳化合重又は分散重合によって、又は(ii)重合とこれに続いての該重合体へ水溶性化合物の化学結合とによって予備形成され、しかも

c) 前記の水溶性化合物は、該重合体に化学的に結合できしかも二酸化チタン粒子の表面上に吸着し得る少なくとも1つの部分を含有する重合体状物質である、重合体で改質した粒状二酸化チタン。

【請求項2】 水溶性化合物は重合体に結合させる前に少なくとも1500の重量平均分子量を有する請求項1記載の改質二酸化チタン。

【請求項3】 重合体粒子の数平均粒度は50～500nmの範囲にある請求項1又は2記載の改質二酸化チタン。

【請求項4】 水溶性化合物はセルロース類及び／又はセルロースエーテル類及び／又はアクリルアミド、ビニルアルコール、ビニルピロリドン及びアクリル酸の重合体及び共重合体及び／又はポリ(エドキシレート)連鎖を含有する重合体の1つ又はそれ以上から選ばれる請求項1～3の何れかに記載の改質二酸化チタン。

【請求項5】 セルロース又はセルロースエーテルはヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース又は疎水性に改質したヒドロキシエチルセルロースである請求項4記載の改質二酸化チタン。

【請求項6】 重合体粒子の数平均粒度は225nmより小さい請求項4又は5に記載の改質二酸化チタン。

【請求項7】 予備形成された重合体は少なくとも300Kのフィルム形成最低温度を有する請求項1～6の何れかに記載の改質二酸化チタン。

【請求項8】 予備形成された重合体は300K以下のフィルム形成最低温度を有する請求項1～6の何れかに記載の改質二酸化チタン。

【請求項9】 重合体は275Kより低いフィルム形成最低温度を有する請求項8記載の改質二酸化チタン。

【請求項10】 改質された二酸化チタンは、顔料品位の二酸化チタン中に含有される無機粒子以外の無機粒子を含有しない請求項1～9の何れかに記載の改質二酸化チタン。

【請求項11】 改質された二酸化チタンを、同じ型式の重合体粒子の結合により改質した別の無機粒子と会合

させる請求項1～10の何れかに記載の改質二酸化チタン。

【請求項12】 水中にコロイド状態で安定に分散されしかも100～400nmの数平均粒度(Dt)を有する二酸化チタン含有粒子に結合された有機重合体粒子よりなる、共重合体で改質したものも含めて重合体で改質した粒状二酸化チタンの製造方法であって、

a) 該重合体に化学的に結合できしかも二酸化チタン粒子上に吸着し得る少なくとも1つの部分を含有する重合体状の水溶性化合物を水中に生成し、

b) (i)二酸化チタン粒子の不在下に但し重合体状の水溶性化合物の存在下にフリーラジカルで開始される水性乳化合重又は分散重合を行ない、これによって水溶性化合物は重合体が形成されるにつれて該重合体に化学的に結合するものとし、又は(ii)重合体粒子とこの上に化学的に結合する水溶性化合物とのコロイド状態で安定な水性分散物を生成し、又は(iii)水溶性化合物を重合体粒子上に化学的に結合させ次いで重合体粒子を水中にコロイド状態で安定に分散させることにより、重合体粒子のコロイド状態で安定な水性分散物を製造し、且つ

c) 重合体粒子のコロイド状態で安定な水性分散物を二酸化チタン粒子のコロイド状態で安定な水性分散物と混合させ、すると混合時に重合体粒子は二酸化チタン粒子に自然に結合して重合体で改質した二酸化チタン粒子のコロイド状態で安定な分散物を製造することからなる、重合体で改質した粒状二酸化チタンの製造方法。

【請求項13】 請求項1～11の何れかに記載の重合体で改質した粒状二酸化チタンを生成するための請求項12記載の方法。

【請求項14】 コロイド状態で安定な水性分散物中の重合体粒子は、該重合体に化学的に結合されずしかも水溶性化合物の吸着性部分が二酸化チタンに吸着されるよりも二酸化チタン粒子上に余り吸着されない非イオン系表面活性剤の助けをかりて安定化される請求項12又は13記載の方法。

【請求項15】 重合体粒子はイオン系表面活性剤の助けをかりて安定化される請求項14記載の方法。

【請求項16】 二酸化チタン粒子の安定な分散物はイオン系表面活性剤及び／又は分散剤によって安定化される請求項12～15の何れかに記載の方法。

【請求項17】 イオン系表面活性剤及び／又は分散剤はカルボキシレート部分を含有してなる請求項16記載の方法。

【請求項18】 安定な分散物の混合は顔料品位の二酸化チタンに存在する無機粒子以外の無機粒子の不在下に行なう請求項12～17の何れかに記載の方法。

【請求項19】 安定な重合体分散物は、二酸化チタン粒子がアニオン系の作用で安定化されるならば二酸化チタン粒子の安定な分散物の等電点よりも少なくとも2pH単位高いpHで又は二酸化チタン粒子がカチオン系の

作用で安定化されるならば二酸化チタン粒子の安定な分散物の等電点よりも少なくとも2 pH単位だけ低いpHで生成される請求項1.2~1.8の何れかに記載の方法。

【請求項2.0】 請求項1~1.4の何れかに記載される如き又は水中にコロイド状態で安定な分散物として存在する時は請求項1.2~1.9の何れかに記載の方法によって形成される如き重合体で改質した粒状二酸化チタン。

【請求項2.1】 請求項1~1.1の何れかに記載される如き又は請求項1.2~1.9の何れかに記載される如き方法により形成される如き重合体で改質した粒状二酸化チタンあるいは請求項2.0に記載の如き分散物を含有する被覆組成物。

【請求項2.2】 二酸化チタン粒子は組成物の全固形分含量の10~35容量%よりなる請求項2.1記載の被覆組成物。

【請求項2.3】 被覆組成物は二酸化チタン粒子に結合されていないフィルム形成性重合体のコロイド状態で安定に分散された粒子を含有する請求項2.1又は2.2記載の被覆組成物。

【請求項2.4】 重合体で改質した粒状二酸化チタンは300K以上のフィルム形成最低温度を有する重合体によって改質される請求項2.3記載の被覆組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は重合体で改質した粒状二酸化チタン、その製造方法及びそれを含有する被覆組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 被覆組成物特に塗料は一般に少なくとも有機のフィルム（皮膜）形成性材料と、粒状の顔料と、被覆組成物が乾燥するにつれて蒸発する担体液体とを含有してなる。フィルム形成性材料は担体液体中の溶液として例えば言うゆる「溶剤含有」塗料として又は担体液体中にフィルム形成材料粒子のコロイド状態で安定な分散物として例えば言うゆる「エマルジョン」又は「ラテックス」塗料として存在し得る。顔料もまた担体液体中に顔料粒子の本質的にコロイド状態で(colloidally)安定な分散物として存在する。担体液体が蒸発するにつれて、フィルム形成性材料は、被覆組成物の顔料粒子及び何れか他の不揮発性成分を結合するフィルム（皮膜）を形成する。恐らくは最も広く用いられる顔料は、乾燥した被覆組成物のフィルムに白色度と乳白度との両方を付与する粒状二酸化チタンである。粒状二酸化チタンは通常ルチル型の二酸化チタンを含有してなる粒子の形で使用され、該粒子は通常アルミナ、ジルコニア及び/又はシリカの如き水和性の無機酸化物の20重量%程の量で被覆されている。二酸化チタン粒子は100~400nmの数平均粒度を有するので被覆組成物中に十分に分散されているのが通常である。

【0003】 顔料として重合体で改質されていない(non

-polymer-modified)粒状二酸化チタンを使用すると、被覆組成物の最後の乾燥済みフィルムの光沢及びコイン擦傷耐性が減少することは避けられない。（「コイン擦傷」はコイン又は同様な金属物品のぎざぎざのついた縁で被覆層の表面をこすった時の乾燥済み被覆層の傷跡である。）光沢及びコイン擦傷耐性の減少は二酸化チタン粒子の表面が高度に不揃いで硬質である故に生じ、且つ二酸化チタン粒子の若干はそれらが光沢及びコイン擦傷耐性の悪影響を十分に受け易い乾燥済みフィルムの表面中に又は表面直下に見出される故に生じする。二酸化チタン粒子は時として、有機及び無機質の別の粒子と混合されており、特に「増量剤」粒子として知られる別の無機粒子と混合されている。かかる混合は、二酸化チタン粒子が液体分散物中で凝集する傾向を抑制するのに二酸化チタン粒子を離隔させる目的を含めて種々の理由で行われる。これらの別の粒子は二酸化チタン粒子の表面に化学的には結合せず、それ故該別の粒子は凝集を抑制するけれども二酸化チタン表面の不揃い又は硬度に影響を与えることはなく、従って光沢及びコイン擦傷耐性の低下を軽減させなかった。これに反して多数の増量剤粒子それら自体は不揃いで硬質であり、それ故これらは實際上光沢及びコイン擦傷耐性の低下を加重する。

【0004】 更に最近、例えば二酸化チタン粒子の存在下にしかも生成された重合体が該粒子の表面を被覆するような条件下で水中で単量体を重合することにより二酸化チタン粒子を有機重合体中に包封する提案がなされてきている。それ故重合体の被覆層は二酸化チタン粒子の周りに物理的な包囲壁を生成し、該包囲壁は二酸化チタン粒子に堅固に結合されている。欧州特許公開第0392065A号明細書及び米国特許第4771086号明細書にはそれぞれ2つのかかる提案がなされており、それら両方の内容を本明細書に参照して組入れる。これらの提案は、2個の隣接する未改質二酸化チタン粒子が互いに密に接近するならば生じする凝集と従って顔料効率の減損とを抑制する要求によって主として動機付けられたのである。これらの初期の包封提案は本質的に全体的に包封する重合体被覆層を生成することを探求したものである。何故ならば重合体の厚い被覆層によって全体を包封すると二酸化チタン粒子の密なる接近を防止するからであり、従って二酸化チタン粒子の凝集は不可能となるからである。重合体被覆層が十分に厚いならば、全体の包封によって不揃いで硬質の二酸化チタン表面が光線又はコインへ接近するのを不能とさせ、こうして光沢及びコイン擦傷耐性の低下を軽減させる。然しながら、適当な厚さの重合体被覆層によって全体を包封すると厚い被覆層を必要とする故に重合体を浪費する。更に、二酸化チタン粒子の存在下で重合すると工業的な重合法を多数の仕方複雑にする。例えば既に高価な重合容器には二酸化チタン粒子の磨耗性分散物を扱う手段を取付けねばならない。また、重合容器の容量の大きな割合が勿論

二酸化チタン粒子によって占有され、こうして重合反応剤に利用できる容積はずっと低下し、対応して重合能力の減少を生起する。

【0005】欧州特許公開第0337672A号明細書は、生成される重合体が二酸化チタン粒子表面の1つ又はそれ以上の小さな且つ別個の部分上にのみ沈着するがなお二酸化チタン粒子に堅固に結合されているような条件下で二酸化チタン粒子の存在下に水中で単量体を重合することにより二酸化チタン粒子の表面を改質する方法を記載しており、その内容を参照のため本明細書に組入れてある。その結果として得られるのは、二酸化チタン粒子は完全には包封されておらず、その代りに各々の粒子は重合体の1つ又はそれ以上の結合した小塊(module)を担持する。この様にして、重合体を使用するとより経済的であり得るが、その形状が不揃いで予測できない小塊を製造するのを犠牲にして経済的である。欧州特許公開第0337672A号明細書はまた二酸化チタン粒子の存在下で行なう重合方式に依存したものであり、二酸化チタン粒子使用に伴う欠点をも有するものである。

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**本発明の目的は、重合体中に完全には包封されていないが比較的に整然とした且つ予測できる形状で結合した重合体を含有してなる、重合体で改質した粒状二酸化チタンを提供することにより顔料として粒状二酸化チタンの使用に伴う光沢及びコイソ擦傷耐性の低下を抑制することである。別の目的は二酸化チタン粒子の存在下に重合を行なう必要なじに重合体を二酸化チタン粒子の表面に結合させることである。

【0007】**【課題を解決するための手段】**従って本発明によると、100～400nmの数平均粒度(Dt)の二酸化チタン含有粒子に結合されしかも二酸化チタン粒子の周りに收容させ得るような粒度の有機重合体粒子よりなる、共重合体で改質したものも含めて重合体で改質した粒状二酸化チタンであって、

- a) 重合体粒子はそれらを二酸化チタン粒子に結合させる前に予備形成されており、
- b) 重合体粒子は(i)重合の進行中にこれが形成されつつある時に該重合体に化学的に結合する水溶性化合物の存在下に行なう、フリーラジカルで開始される水性乳化重合又は分散重合によって、又は(ii)重合とこれに続いての該重合体へ水溶性化合物の化学結合とによって予備形成され、しかも
- c) 前記の水溶性化合物は、該重合体に化学的に結合できしかも二酸化チタン粒子の表面上に吸着し得る少なくとも1つの部分を含有し且つ好ましくは該重合体に結合する前に少なくとも1500の重量平均分子量を有する重合体物質である、重合体で改質した粒状二酸化チタンが提供される。

【0008】二酸化チタン粒子の不在下に重合体粒子を予備形成することによって、予じめ決定し得る範囲の粒度を有し且つ予測できる程に通常は本質的に球状に形成された固体重合体粒子が形成される。重合体粒子の形状及び大きさは該粒子が二酸化チタン粒子に結合する前に予じめ決定される故に、二酸化チタン粒子の周りに重合体粒子が充填される能力は重合体粒子の予備形成された形状及び大きさによって予じめ決定される。特に重合体粒子は二酸化チタン粒子の表面のうちの小さな割合以上には接触しないか又は密に接近しないが、重合体粒子の整然とした形状と大きさの故に重合体粒子は二酸化チタン粒子の表面から最大の突出部を与え、こうして重合体粒子は、被覆組成物中に二酸化チタン粒子を導入する結果として起こる光沢及びコイソ擦傷耐性の低下を完全に防止しないとしてもこの低下をなお軽減させ得る。これによって重合体を有効に使用し得る。

【0009】重合体粒子は、少なくとも若干の立体安定化を付与することにより重合体で改質した二酸化チタン粒子の水溶性分散物のコロイド安定性にも寄与する水溶性化合物を介して二酸化チタン粒子に結合される。それ故水溶性化合物は2種の相異なる型式の粒子を一緒にし且つ互いに保持する結合剤(カップリング剤)として役立つ。水溶性の部分が二酸化チタン粒子の表面と実際に接触されるかどうか又は該表面にきわめて接近して保持されているが該表面からわずかに間隔を置いているかどうかは明白ではない。恐らくは水溶性の部分はイオンによる力と、立体的な力とファンデルワールス力との釣合いによりかかる間隔を置いた関係で保持されているであろう。然しながら、結合のメカニズムが何であろうとも、重合体粒子と二酸化チタン粒子との結合は、製造、貯蔵及び水性塗料の使用で通常出会う諸条件特に温度の変化を受けた時でさえきわめて有用な安定性を保持するコロイド状態で安定な水性分散物として改質二酸化チタン粒子を存在させ得るに十分な程に強力である。

【0010】水溶性化合物は重合体に化学的に結合されなければならない、塩形成を介しての結合が可能であるけれども結合は共有結合を介して行うのが好ましい。共有結合は、重合体粒子を形成するのに用いた水性重合反応中にフリーラジカル開始剤により発生したフリーラジカルの作用に暴露した時にラジカル部分を生成する水溶性化合物を選択することにより達成するのが好ましい。これによって重合体粒子が形成されつつある時に水溶性化合物を該重合体に結合させる。あるいは別法として、水溶性化合物は既に形成した重合体に化学的に結合するようにさせ得る部分を含有できる。例えば、水溶性化合物は、照射により又は分解してフリーラジカルを生成し得る化合物の分解により生成したフリーラジカルの作用に暴露した時に同様にラジカル部分を生成する基例えば炭素-炭素の二重結合を含有できる。共反応性部分の対により水溶性化合物を既に形成した重合体に化学的に結合

させることも可能であり、この対の一方は水溶性化合物に属し然るに他方は重合体に属する。共反応性部分対の例にはエポキシド／カルボン酸の対、エポキシド／アミンの対及びカルボン酸／アミンの対があり、後者の対はイオンの塩形成による結合の例である。

【0011】1500以上の重量平均分子量を有する或る重合体状水溶性化合物が水溶性化合物として使用するのに特に好適である。何故ならばこれらの化合物は一般に重合体粒子と二酸化チタン粒子との間の好都合な結合剤として作用するに十分な程満足に長い連鎖を含有してなるからである。水溶性化合物の好適例には次の単量体の重合体及び共重合体（塩、同類物及び誘導体も包含する）があり即ちアクリルアミド、アクリル酸及びメタクリル酸、ヒドロキシアルキル特にヒドロキシエチルアクリレート及びメタクリレート、アミノアルキルアクリレート及びメタクリレート、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニル及びスチレンスルホン酸の重合体及び共重合体がある。特定の重合体状水溶性化合物はポリ（エチレンイミン）、ポリ（エトキシレート）、ポリ（ビニルアルコール）、セルロースエーテル例えばヒドロキシアルキルセルロース（疎水状態に改質した応用例も包含する）、アルキルヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシアルキルセルロース及びカルボキシアルキルヒドロキシアアルキルセルロースの連鎖を含有する。なお別の重合体状水溶性化合物には水溶性又は水還元性(reducible)のポリエステル及びポリウレタン又は澱粉誘導体例えばアセテート、ヒドロキシアルキル及びカルボキシアルキル澱粉又はイオン系の澱粉誘導体例えばホスフェート、サルフェート及びアミノアルキル又は多糖類例えばキサンタン及びグアーゴム及びアラビアゴムがある。

或る好ましい水溶性化合物は20,000より十分に大きい重量平均分子量を有し、これらの化合物にはアクリルアミド、ビニルアルコール、ビニルピロリドン及びアクリル酸の重合体及び共重合体と共に、水溶性のセルロースエーテル例えばヒドロキシエチルセルロース、疎水状態に改質したヒドロキシエチルセルロース（特に重合体粒子の数平均粒度が2.25nm以下である時）及びカルボキシメチルセルロースの塩がある。他の好ましい重合体状の水溶性化合物は不飽和カルボン酸と共にエステルを形成する好ましくは1500～5000の重量平均分子量を有するポリエトキシレート連鎖を含有し、そのうちポリ（エチレングリコール）メタクリレートが特に有用な例である。水溶性化合物は実際重合体粒子の単独凝集を妨害することが多く、重合体粒子の水性分散物のコロイド安定性に立体安定化を付与する。

【0012】重合体粒子が300K以下のフィルム形成最低温度の重合体からなるならば、その表面特性が次の条件に適合するような重合体を選択するのが好ましい。

【0013】

$$\frac{\gamma_{1-3} - \gamma_{1-2}}{\gamma_{2-3}} < \frac{1 - V_p^{2/3}}{V_t^{2/3}}$$

〔式中 $\gamma_{1-3}$ は二酸化チタン粒子表面／水界面の界面エネルギーであり、 $\gamma_{1-2}$ は二酸化チタン粒子表面／重合体界面の界面エネルギーであり、 $\gamma_{2-3}$ は重合体粒子表面／水界面の界面エネルギーであり、 $V_p$ 及び $V_t$ はそれぞれ数平均粒度 $D_p$ の重合体粒子及び数平均粒度 $D_t$ の二酸化チタン粒子の相対的な容量を表す〕

$$\text{及び } V_p + V_t = 1 \text{ 及び } V_p = \frac{D_p^3}{D_p^3 + D_t^3} \quad \circ$$

便宜上、因子 $(\gamma_{1-3} - \gamma_{1-2}) / \gamma_{2-3}$ は“ $\gamma$ 因子”と記載する。重合体の表面特性がその $\gamma$ 因子を前記の関係式に適合させる重合体を選択することにより、重合体粒子の結合後に、重合体に接触する二酸化チタン粒子の表面の割合を減少させることができ、これはそしてまた重合体の利用効率が増大したことを意味する。この選択は $\gamma$ 因子が零より小さい時に特にそうである。 $\gamma$ 因子が1と-1との間にあるならば、米国特許第4997864号明細書又は欧州特許公開第0327199A号明細書に記載された技術によって都合良く測定でき、前記特許の両方の内容を参考のため本明細書に組入れる。これらの文献では、ヤングーデュブレの式を使用することによって $\gamma$ 因子は水30中の二酸化チタン表面33上の重合体の粒子34について図4に示す如く接触角のコサインに等しいと示されると説明している。ヤングーデュブレの式は $\theta$ が0と180°との間にあるならば勿論有効

であるに過ぎない。1981年刊行のB W Cherryによる書籍“重合体表面”の24及び25頁にはより詳細に説明されており、これら頁の内容を参考のため本明細書に組入れる。従って重合体による二酸化チタン表面の接触を最低とするには、コサイン $\theta$ が零より小さいのが好ましく、これは $\theta$ が丁度零以下よりは大きくあり得ないことを意味する。水中での重合体粒子の完全非変形(total non-distortion)は $\gamma$ 因子が-1に等しいか又はこれより小さいならば確保され、完全非変形は水中の重合体粒子が二酸化チタン粒子の表面上に延展しないことを意味する。

【0014】重合体粒子は水溶性化合物が化学的に結合し得る何れかの有機重合体の粒子であり得る。然しながら、フリーラジカルで開始される重合反応により水中で又は水と脂肪族アルコールの如き水混和性溶剤との混合物中で重合できる単量体の混合物も含めて単量体のフリ

ラジカルで開始される乳化重合又は分散重合によって得られる共重合体を含めての重合体の粒子を選択するのが都合良い。フリーラジカルで開始される乳化重合又は分散重合を選択すると、都合良くは重合中に適当な水溶性化合物の結合を行ない得る。重合体は室温でフィルム形成性であるが又は非フィルム形成性であることがで、き、即ち3.0°K以上又は以下のフィルム形成最低温度を有し得る。2.75°K以下のフィルム形成最低温度を有する重合体はこれらが水に有機凝集溶剤を添加する必要性を回避する故に特に好都合である。かかる凝集溶剤は増々環境上不都合となりつつある。適当な単量体の例はビニルエステル特にビニルアセテート又はビニル“ペルサテート”〔ビニル“ペルサテート”は各々平均して9.1°K又は11.1°Kの炭素原子を含有する脂肪族モノカルボン酸の混合物である言わゆる“ペルサチン酸”のビニルエステルであり、英国のシェルケミカル社から市販されて入手し得る。〕、またアクリル酸又はメタクリル酸又はフマル酸又はマレイン酸の如き不飽和カルボン酸のアルキルエステル特に、メチル、エチル及びn-ブチルエステル、不飽和カルボン酸例えばアクリル酸又はメタクリル酸、不飽和酸無水物例えば無水マレイン酸、モノビニリデン芳香族化合物特にスチレン、ビニルトルエン又はビニルピリジン、塩化ビニル、塩化ビニリデン及びテトラフルオールエチレン、不飽和二ドリル、ジエン及び共重合でのみ使用するための少量のアクリル酸又はメタクリル酸の如き不飽和カルボン酸のヒドロキシル又は

アミノアルキルエステル特にアミノエチルエステル、エポキシ化合物例えばグリシジルメタクリレート及びまたスルホネートを包含する。適当なフリーラジカル開始剤の例は過硫酸アンモニウム、アゾビスイソブチロニトリル、アンモニウムアゾビスシアノバレレート、ジベンゾイルパーオキシド、第3級ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート及びレドックスカップル例えば第3級ブチルヒドロパーオキシド/ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、過酸化水素/アスコルビン酸、過酸化水素/第1鉄塩及び硝酸セリウムアンモニウムの如きセリウムの4価カチオンCe<sup>4+</sup>を含有する開始剤系を包含する。

【0015】光沢及びコイン擦傷耐性の低下を軽減するためには、重合体粒子と二酸化チタン粒子との或る数量比を用いるのが好ましい。重合体粒子の数平均粒度D<sub>p</sub>が二酸化チタン粒子の数平均粒度D<sub>t</sub>よりも大きい時即ちD<sub>p</sub>がD<sub>t</sub>より大きい時、重合体粒子と二酸化チタン粒子との数量比は少なくとも3:1であるのが望ましく、少なくとも4:1であるのが好ましい。二酸化チタン粒子と重合体粒子との合した容積のうちの所与の容積分率fよりなる所与の数平均粒度D<sub>t</sub>の二酸化チタン粒子の代りに、重合体粒子については好ましい最大限許容しうる数平均粒度D<sub>pmax</sub>があり、これを越えるべきでない。最大限許容しうる数平均粒度は次式により与えられる：

$$D_{pmax} = \frac{(1-f)^{1/3}}{f} \cdot \frac{D_t}{N^{1/2}}$$

〔式中 Nは3又は好ましくは4であり、

$$f = \frac{[TiO_2]}{[TiO_2] + [\text{重合体}]} = TiO_2 \text{ の容積分率}$$

〔TiO<sub>2</sub>〕は二酸化チタン粒子の全容積に等しく、〔重合体〕は改質済みの二酸化チタン中の重合体粒子の全容積に等しい〕。

【0016】例えば、二酸化チタン粒子の数平均粒度が300nmであり該粒子の容積分率fが0.18である

ならば、その時重合体粒子の数平均粒度D<sub>p</sub>は345nmを越えてはならず、313nmを越えないのが好ましい。

【0017】



重合体粒子がその寸法において二酸化チタン粒子より小さいか又はこれと等しい時即ち  $D_p \leq D_t$  の時、重合体粒子と二酸化チタン粒子との数量比は、粒子の個数がどんなに多くなろうとも、

$$\frac{3.64}{2.0} \cdot \left[ \frac{D_t}{D_p} + 1 \right]^2 : 1 \quad \text{即ち } 3 : 1$$

を越えるのが好ましい。

この数量比は、粒子の個数がどんなに多くなろうとも、

$$\frac{3.64}{2.0} \cdot \left[ \frac{D_t}{D_p} + 1 \right]^2 : 1 \quad \text{即ち } 4 : 1$$

を越えるのが好ましい。

二酸化チタン粒子の多数の工業上有用なコロイド状態で安定な水性分散物は数平均粒度が  $200 \sim 350 \text{ nm}$  の範囲に在る粒子を含有する。各々の二酸化チタン粒子に結合する重合体粒子の個数が  $4 \sim 30$  個であるように且つ重合体粒子の数平均粒度が  $50 \sim 500 \text{ nm}$  の範囲に在るように粒度と二酸化チタンの重量分率との釣合いを選択するのが好ましい。

【0018】本発明によるとまた、コロイド状態で安定な水性分散物として存在しておりしかも  $100 \sim 400 \text{ nm}$  の数平均粒度 ( $D_t$ ) を有する二酸化チタン含有粒子に結合した有機重合体の粒子よりなる、共重合体で改質したものも含めて重合体で改質した粒状二酸化チタンの製造方法であって、

a) 該重合体に化学的に結合できしかも二酸化チタン粒子上に吸着し得る少なくとも1つの部分を含有し且つ重合体への結合前に少なくとも  $1500$  の重量平均分子量を好ましくは有する重合体状の水溶性化合物を水中に生成し、

b) (i) 二酸化チタン粒子の不在下に但し重合体状の水溶性化合物の存在下にフリーラジカルで開始される水性乳化重合又は分散重合を行ない、これによって水溶性化合物は重合体が形成されるにつれて該重合体に化学的に結合するものとし、又は (ii) 重合体粒子とこの上に化学的に結合する水溶性化合物とのコロイド状態で安定な水性分散物を生成し、又は (iii) 水溶性化合物を重合体粒子上に化学的に結合させ次いで重合体粒子を水中にコロイド状態で安定に分散させることにより、重合体粒子のコロイド状態で安定な水性分散物を製造し、且つ

c) 重合体粒子のコロイド状態で安定な水性分散物を二酸化チタン粒子のコロイド状態で安定な水性分散物と混合させ、すると混合時に重合体粒子は二酸化チタン粒子に自然に結合して重合体で改質した二酸化チタン粒子のコロイド状態で安定な分散物を製造することからなる、

重合体で改質した粒状二酸化チタンの製造方法が提供される。

【0019】この様にして、重合体粒子は二酸化チタンの不在下に予備形成され次いで予じめ形成した重合体粒子を二酸化チタン粒子に堅固に結合させることは二酸化チタン粒子の存在下に重合を行なう必要性なしに達成される。

【0020】重合体粒子の水性分散物は安定でなければならず、即ち少なくとも24時間は分散されたままであり得ねばならない。この程度の安定性を有する分散物は塗料業者連には良く知られており、該分散物はコロイド状態で安定なエマルジョン重合体又はラテックスと呼ばれる。化学的に結合した水溶性化合物が存在すると十分な立体安定性を付与して重合体粒子をコロイド状態で安定とさせることが時としてあるが、表面活性剤の存在を必要とすることが多い。化学的に結合し得る水溶性化合物の存在下で行なった重合により重合体分散物を製造する場合には、重合中に表面活性剤を存在させるのが好ましい。好ましい表面活性剤はイオン系又は非イオン系であり得る。該表面活性剤は一般に  $1500$  以下の分子量を有し通常は  $1000$  以下の分子量を有し、重合体粒子には化学的には結合しない。ジ(エチルヘキシル)ナトリウムスルホサクシネートが適当なアニオン系表面活性剤であり、例えば  $20 \sim 50$  個のエトキシレート単位を有するノニルフェノールポリ(エトキシレート)が適当な非イオン系表面活性剤である。表面活性剤の存在又は重合体粒子に化学的に結合せずしかも結合した重合体状の水溶性化合物の吸着性部分の吸着力と同様な又はこれより大きい二酸化チタン粒子上への吸着力を有する何れか別の材料の存在を制限するか又は回避する注意を払うべきである。表面活性剤又は別の材料を存在させることによる失敗は若干の状況では二酸化チタン粒子への水溶性化合物の結合力を許容できない程に低下させてしま

う。幸いにも、かかる未結合材料の存在が可耐性であるかどうか又はどの程度まで可耐性であるかを測定するのに簡単な試行錯誤試験のみを必要とするに過ぎない。

【0021】本発明の実施で使用した二酸化チタン粒子のコロイド状態で安定な水性分散物は塗料業者に常法通りの標準規格に適合するのが好ましい。水性の被覆組成物は十分に分散された二酸化チタンの粒子を用いて常法通りに形成される。何故ならば二酸化チタン粒子の効果は分散物の特性と共に増大するからである。良好な分散物は、100~400nmの数平均粒度を有する二酸化チタン粒子を選択し且つこれらを例えば高速混合機を用いて通常の好ましくはイオン系で特にカルボキシレート含有表面活性剤及び／又は顔料分散剤の存在下に水中に分散させることにより得ることができる。多数の適当な顔料分散剤は市販されて入手し得るが、これらは未発表組成の専有物質である。多数の分散剤はアニオン系であり、単純な酸又はアミン塩であることができ然るに別の分散剤は2000以上の重量平均分子量を有する高分子電解質である。最も普通のアニオンはカルボキシレート、ホスフェート及び場合によってはサルフェートである。しかしながら、非イオン系表面活性剤は二酸化チタン粒子上へのその吸着力において余りに競争的でないという前述した注意をする条件でカチオン系及び非イオン系分散剤も使用できる。二酸化チタン粒子を水和性の酸化物で被覆する場合には、適当な分散剤の選択は酸化物の種類によって影響される。例えば、水和性の酸化物がアルミナ又はアルミナ富化酸化物であるならば、適当な分散剤は、場合によっては別の不飽和単量体と共重合したアクリル酸、メタクリル酸又は無水マレイン酸の如き重合した不飽和カルボン酸を含有する重合体又は共重合体のナトリウム又はアンモニウム塩である。ポリホスフェートをシリカ又はシリカ富化被覆層と共に使用し得る。分散物は少なくとも24時間は常習的に安定であるが時として緩慢な攪拌を必要とするかもしれない、こうして分散物は「コロイド状態で安定な」と通常記載される。

【0022】好ましくは攪拌しながら単に1つの分散物を別の分散物にそぐることにより二酸化チタン粒子の安定な分散物を重合体粒子の安定な分散物と混合し得る。二酸化チタン分散物を重合体分散物にそぐのが好ましいか又はその逆を行なうのが好ましいかどうかは特定対の分散物の種類に応じて決まり、こうして両方の順序を試みて最適の方を決定する。混合すると、重合体で改質した粒状二酸化チタンが自然に形成され、2つの分散物がそれら自体コロイド状態で安定であるとするならば、重合体で改質した二酸化チタン粒子のコロイド状態で安定な分散物が形成されるものである。重合体分散物と二酸化チタン分散物との安定性は重合体粒子の単独凝集及び二酸化チタン粒子の単独凝集を妨害し且つ通常実質的に防止することを確保するが、然るに結合した水溶性化

合物中の吸着性部分が存在すると重合体粒子と二酸化チタン粒子との間の異質接触(heterocontact)を助長するものである。

【0023】本発明の実施で使用した二酸化チタン粒子及び重合体粒子は殆んど確実にある範囲の粒度を有するものである。これは、市販されて入手し得る顔料中の二酸化チタン全てが本発明により改質される訳ではなくこうして光沢及びコイン擦傷耐性の低下の軽減が完全ではないことを意味する。然しながら、相当な改良が達成される。複数の例えば2~6個の重合体改質二酸化チタン粒子は互いに凝集し得る。これは欠点ではない。何故ならば光沢及びコイン擦傷耐性の低下を軽減する該粒子の能力は影響されないからである。

【0024】本発明は更に重合体で改質した粒状二酸化チタンのコロイド状態で安定な水性分散物を含有する被覆組成物を提供する。特に該分散物を含有する被覆組成物はエマルジョン又はラテックス塗料であり得る。被覆組成物はまた慣用の追加成分例えば着色剤、凝集剤、発泡防止剤、殺生物剤及び増量剤をも含有できるが、但し増量剤は光沢及び／又は擦傷耐性にそれら自身悪影響を有するかもしれないという注意を払うものとする。被覆組成物はまた故意に添加したフィルム形成性重合体を含有でき、実際にかゝる添加は改質用の重合体が300Kの如き室温でフィルム形成性でないか又は十分にフィルム形成性でないならば必須である。エマルジョン又はラテックス塗料の場合には、故意に添加したフィルム形成性重合体は重合体粒子の安定な分散物を含有するものである。

【0025】被覆組成物は該組成物の何れか別に添加した粒状成分の不在下に二酸化チタン粒子のコロイド状態で安定な分散物と重合体粒子の分散物とを互いに混合することにより形成でき、この場合には改質した二酸化チタンは二酸化チタン粒子以外の添加した無機粒子を含有しないものであり、あるいは別に添加した粒状成分の若干又は全部の存在下に両成分を混合することにより形成できる。増量剤粒子は重合体粒子が二酸化チタン粒子に結合するのを妨害するかもしれないが、他方増量剤は水溶性化合物の吸着性部分が結合し得る表面を有するならば、その時は本発明の効果はまた増量剤上の不揃い及び／又は硬質の表面によって又は實際上何れか別の不揃いの硬質な粒状成分によって生じられる光沢及び擦傷耐性の低下を軽減するのに使用できる。改質した二酸化チタンを望ましい添加した成分の不在下に形成するならば、その時は改質粒子の安定な分散物を次後にこれらの別成分と混合し得る。

【0026】本発明により重合体で改質した粒状二酸化チタンの例は添附図面の図1~4を参照して次の記載により説明する。

【0027】図1は重合体で改質した粒状二酸化チタンの2個の例の断面図解図であり、図2は複数の改質二酸化



化チタン粒子が互いに凝集されている重合体で改質した粒状二酸化チタンの例の断面図解図であり、図3は図1及び1に説明した型式の改質済み二酸化チタン粒子の結晶構造の電子顕微鏡写真図であり、図4は重合体粒子の数平均粒度(Dp)が二酸化チタン粒子の数平均粒度より大きい、重合体で改質した粒状二酸化チタンの例の断面図解図であり、図5は接触角 $\theta$ の設定を示す図解図である。

【0028】図1は二酸化チタンを含有する粒子2の不揃いで硬質の表面3に結合した又は該表面3の付近に付着結合した有機重合体の粒子4を含有する重合体改質済み粒状二酸化チタンの例1又は5を示す。各々の粒子4は表面3の小さな部分のみに接触するか又はこれに接近しているが、乳化重合又は分散重合によって形成した重合体粒子から入手し得る最大の突出部を提供する。改質した粒子1及び5と同様な実際の改質粒子は図3に見られる。

【0029】図2は3個の二酸化チタン粒子12の不揃いで硬質の表面13に結合した又は該表面の付近にある有機重合体の粒子14を含有してなる重合体で改質した二酸化チタンの例1-1を示す。重合体粒子14aは1個より多い二酸化チタン粒子12に結合し、こうして凝集体を形成する。凝集体1-1に同様な実際の凝集体は図3に見られる。

【0030】図4は重合体粒子24が二酸化チタン粒子22より大きな粒度を有する重合体で改質した二酸化チタンの極端な例を示す。全ての3つの重合体粒子24はこれらを二酸化チタン粒子22の不揃いで硬質の表面に丁度結合させ得る粒度を有する。また各々の重合体粒子は二酸化チタン表面の小さな領域のみに接触するか又は該領域に接近している。

【0031】図5は水30に浸漬した二酸化チタン粒子32の表面33に隣接する粒子34について接触角 $\theta$ の設定を示す。

【0032】二酸化チタンの粒子の周りに重合体粒子が付着結合すると、被覆組成物の乾燥したフィルム中に二酸化チタン粒子が存在することにより生起する光沢及びコイン擦傷耐性の低下を軽減する。被覆組成物の粘度はまた乾燥したフィルムの不透明度(乳白度)及び洗浄

(スクラブ)耐性が改良される如く改良される。

【0033】本発明を次の実施例により更に説明するが、そのうち比較例A及びBは比較例である。実施例において、数平均粒度はブルックハーベン(Brookhaven)の円盤型遠心分離フォトデンストメーター及び米国Brookhaven Instrument社により供給されるブルックハーベンインストラクショナルマニュアル1-DCPMAN(1988)に記載された技術を用いて測定する。このマニュアルの内容を参考のため本明細書に組入れる。フィルム形成最低温度はASTM試験2354-91により測定し、光沢は塗料の表面に60°の角度で反射した光線を用いてASTM試験D523-91により測定し、これらの試験の内容を参考のため本明細書に組入れる。コイン擦傷耐性はヒトの手の重さに等しい荷重下に被覆組成物の乾燥済みフィルムを横切って英国の銅-ニッケルコインのぎざぎざのついた端縁を引くことにより評価する。実験を行なった試験者によりこの様にして乾燥済みフィルムの相対的なコイン擦傷耐性を認識できる。確立された定量的な技術は利用されない。

【0034】実施例1及び比較例A  
本発明の証明 本発明を証明するために、二酸化チタン粒子上に吸着し得る部分を含有する重合体状の水溶性化合物を重合体粒子に化学的に結合させてあるフィルム形成性重合体粒子のコロイド状態で安定な分散物に対して粒状二酸化チタンのコロイド状態で安定な分散物を混合した。二酸化チタンの安定な分散物、重合体粒子の安定な分散物及び塗料は各々それぞれ“練り顔料1”、“ラテックス1”及び“塗料1”と記載するものである。

【0035】練り顔料(ミルベース)1の製造  
顔料分散剤及び発泡防止剤を室温(20~25℃)で水中に攪拌させると、溶解した。水及び次後の溶液を1lの不銹鋼製容器に収容した。分散剤はアルミナで被覆した二酸化チタンを分散させる際に使用するのに推奨される型式の慣用のアニオン系高分子電解質であり、然るに発泡防止剤は二酸化チタンの分散物に使用するのにまた推奨される慣用の専売生成物である。使用量は表1に示す。

【0036】

表 1

成 分	重 量 部
水	28.21
4.0重量%水溶液として添加した分散剤	0.65
発泡防止剤	0.04
二酸化チタン	71.10
全 量	100.00

次に63.25cmの円板直径を有する高速攪拌機の助けを借りて粒状二酸化チタンを該溶液中に分散させた。使用した二酸化チタンは該粒子をアルミナ及びジルコニアで被覆した210nmの数平均粒度（分散後）を有する慣用の顔料品位のTiO<sub>2</sub>であった。使用した二酸化チタンの量も表1に示す。最初は1000rpmの速度で回転する攪拌機で粒状の二酸化チタンを該溶液に徐々に添加することにより分散を実施した。添加が進行するにつれて、攪拌機は3000rpmに徐々に増大した。全ての二酸化チタンを添加した後、分散物を更に15分間3000rpmで攪拌し、こうして練り顔料1を調製した。練り顔料1はpH8と5と6との間のpHで生起する等電点を有することが見出された。

【0037】ラテックス1の調製：水溶性のヒドロキシ

表 2

エチルセルロース化合物と慣用の非イオン系表面活性剤とを室温（+18°C）で水に溶解させた。セルロースは約15000.0の重量平均分子量を有し、二酸化チタン粒子上に吸着し得る部分恐らくはヒドロキシル部分を含有した。セルロースは英国Aqualon社から“ナトロソール（Natrosol）”250LRとして入手し得た。非イオン系の表面活性剤は1分子当たり平均して2.0個のエトキシレド単位を含有するノニルフェノールポリ（エトキシレド）であった。攪拌機と還流冷却器と反応剤用の1対の入口とを備えたガラス製の重合容器中に水と次後の溶液とを收容させた。セルロース及び表面活性剤の使用量及びまた以下に記載の共重合で使用した種々の成分の量を全て表2に示す。

【0038】

成 分	重 量 部	
	実施例1	比較例A
ヒドロキシエチルセルロース：水溶性化合物	0.9	ナ シ
80重量%水溶液として非イオン系表面活性剤	2.1	2.1
水	53.75	54.05
ビニルアセテート	34.0	34.5
ビニルベルサテート	8.5	8.6
アニオン系表面活性剤	0.5	0.54
過硫酸アンモニウム：開始剤	0.25	0.21
全 量	100.00	100.00
TiO <sub>2</sub> 粒子の分率“f”	0.18	0.18
重合体の粒度：nm	<225	<225

80重量%のビニルアセテートと20重量%のビニルベ

ルサテート共単量体とよりなる混合物を形成し、アニオ

ン系表面活性剤をその中に溶解させた。アニオン系表面活性剤は25重量%の水と75重量%のジ(エチルヘキシル)ナトリウムスルホサクシネートとよりなる水溶液であった。次いで前記で形成したセルロースと非イオン系表面活性剤との水溶液を80~85℃に加熱した。重合容器を窒素でフラッシュ洗浄し、次いで窒素の雰囲気下に維持した。攪拌機を始動させ、溶解した表面活性剤を含有する共単量体の混合物を2時間の期間に亘って定常の割合で容器入口の1つを介して該溶液に添加した。共単量体の添加と同時に、過硫酸アンモニウム開始剤の水溶液もまた2時間に亘って定率で別の入口を介して該溶液に添加した。共重合が生起し、これによってヒドロキシエチルセルロースの連鎖が化学的に結合したビニルアセテート/ビニルベルサテートのフィルム形成性粒子の少なくとも部分的には立体的に安定化したコロイド状態で安定な分散物を生成した。更に30分後に、分散物を室温に冷却し、攪拌を停止し、該溶液を濾過して異質の固体物質を除去した。濾液は共重合体粒子に化学的に結合したヒドロキシエチルセルロース連鎖を有するフィルム形成性共重合体粒子のコロイド状態で安定な分散物よりなる。この安定な分散物は“ラテックス1”と記載する。共重合体粒子は225nm以下の数平均粒度を有した。

#### 【0039】“塗料L”の製造

アンモニア水の添加によりラテックス1のpHを8.0に上昇させた。次いで32.84重量部の練り顔料1を67.16重量部のアルカリ性ラテックス1中に攪拌させ、こうして塗料(塗料1)を製造し、そのうち二酸化チタンの容積分率fは0.18であった。練り顔料中で攪拌すると、二酸化チタン粒子に共重合体粒子が自然に結合して重合体で改質した粒状二酸化チタンのコロイド状態で安定な分散物を製造した。塗料1の200μmの厚さの被覆層を平坦な表面に塗布し、塗層を室温で2.4

時間乾燥させると、塗料の乾燥したフィルムが得られ、これは比較例Aと比較すると向上した光沢及びコイン擦傷耐性を示した。塗料の粘度及び乾燥したフィルムの不透明度及びスクラブ耐性も向上した。

【0040】比較例A：比較例Aを実施する目的で、ヒドロキシエチルセルロースの水溶性化合物をラテックスから省略し且つ従って別成分の量に対して小さな調節を表2に示した如く行なう以外は実施例1の方法を反復した。セルロースの省略により実施例1のそれよりもずっと不十分な光沢及びコイン擦傷耐性の乾燥した塗料フィルムが生起した。

#### 【0041】実施例2及び3

別のフィルム形成性重合体及び別のセルロースの証明 実施例2の場合には共単量体がメチルメタクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレートであり、水溶性のセルロース化合物がナトリウムカルボキシメチルセルロースであり、実施例3の場合には共単量体がビニルアセテート及びブチルアクリレートであるがこの場合にはセルロースは実施例1の如くヒドロキシエチルセルロースのまゝである以外は、実施例1の方法を反復した。実施例2で用いたナトリウムカルボキシメチルセルロースは20000以上の重量平均分子量を有し、“ブラノース(Blanose)”7L2Cとしてアクアロン社から入手し得た。少なくともカルボキシル部分が二酸化チタン粒子上に吸着し得ると考えられる。フィルム形成性共重合体のラテックスを形成するのに用いた諸成分の正確な量は表3に示す。得られた塗料を200μmの厚さの被覆層として平坦な表面に塗布し、そこで室温で24時間の期間に亘って乾燥させると向上した光沢及びコイン擦傷耐性を有する乾燥済みフィルムを得た。塗料の粘度及び乾燥したフィルム(塗膜)の不透明度及びスクラブ耐性も向上した。

#### 【0042】

表 3

成 分	重 量 部	
	実施例 2	実施例 3
ヒドロキシエチルセルロース	ナ シ	0.9
ナトリウムカルボキシメチルセルロース	0.2	ナ シ
8.0重量%溶液として非イオン系表面活性剤	1.7	2.0
水	59.7	54.8
ビニルアセテート	ナ シ	33.2
メチルメタクリレート	19.4	ナ シ
ブチルアクリレート	ナ シ	8.3
2-エチルヘキシルアクリレート	18.6	ナ シ
アニオン系表面活性剤	0.2	0.5
過硫酸アンモニウム開始剤	0.2	0.3
全 量	100.00	100.00
TiO <sub>2</sub> 粒子の分率“f”	0.18%	0.18%
重合体の粒度nm	165	248
重合体のフィルム形成性最低温度、K	<300	286

**実施例 4 及び比較例 B**

別の水溶性化合物としてポリビニルアルコールの適性の証明：ラテックス 4 として記載されるラテックスは、次の方法を用いてポリビニルアルコールの存在下にビニルアセテートとビニルベルサテートとを共重合させることにより形成された：重量平均分子量 180000 のポリビニルアルコール 7.5 重量% よりなる水溶液の 11.9 重量部と、実施例 1 で用いた非イオン系表面活性剤の 8.0 重量% 水溶液の 2 重量部とを、攪拌機と還流冷却器と反応剤用の入口とを備えたガラス製の重合容器に収容した水 37.5 重量部に室温（20～25℃）で溶解させた。容器を窒素でフラッシュ洗浄し次いで窒素の雰囲気下に維持した。攪拌機を始動させ、該溶液を 80℃ に加熱し、0.8 重量部の水に入れた 0.08 重量部の過硫酸アンモニウムフリーラジカル開始剤よりなる溶液を添加した。次いで 33.3 重量部のビニルアセテートと、8.3 重量部のビニルベルサテートと 0.5 重量部のアニオン系表面活性剤と、0.16 重量部の過硫酸アンモニウム、0.1 重量部の重炭酸ナトリウム及び 3.14 重量部の水よりなる溶液との供給物を各々 2 時間の期間に亘って定速で添加した。共重合が生起し、これによってポリビニルアルコールの連鎖が化学的に結合した

ビニルアセテート／ビニルベルサテート共重合体のフィルム形成性粒子のコロイド状態で安定な分散物を生成した。今回は 0.5 重量部の水に入れた 0.05 重量部の過硫酸アンモニウムよりなる別量の開始剤溶液を添加し、攪拌を更に 3.0 分間持続させ、次いで分散物を室温に放冷させ、その後攪拌を停止した。分散物を濾過して異質物質を除去し、濾液は、ラテックス 4 として記載される、ポリビニルアルコールの水溶性化合物に結合したフィルム形成性共重合体粒子のコロイド状態でしかも少なくとも部分的には立体的に安定な分散物よりなることが見出された。ラテックス 4 中の共重合体粒子は 290 nm の数平均粒度と 287 K のフィルム形成最低温度とを有し、ポリビニルアルコールのヒドロキシル基は練り顔料 1 の二酸化チタン粒子上に吸着し得た。ラテックス 4 の pH は実施例 1 の如く 8 に調節した。

【0043】塗料（塗料 4）は 28 重量部の練り顔料 1 を 71.3 重量部のラテックス 4 中に攪拌して 0.18 の二酸化チタン粒子の容積分率“f”を得ることにより形成された。練り顔料中で攪拌すると、二酸化チタン粒子に共重合体粒子が自然に結合して重合体で改質した粒状二酸化チタンのコロイド状態で安定な分散物を製造した。塗料 4 の厚さ 200 μm の被覆層を平坦な表面に塗

布し、室温で24時間乾燥させ、すると塗料の乾燥したフィルムが得られ、比較例Bと比較すると向上した光沢及びコイン擦傷耐性を示した。塗料4の粘度及び乾燥したフィルムの不透明度及びスクラブ耐性も向上した。

【0044】比較例Bを実施する目的で、ポリビニルアルコール成分をラテックスの製造から省略し代りに14重量部の水を使用する以外は実施例4の方法を反復した。ビニルアセテートの供給物を34重量部に増大させたが、他の点では材料の変更は行なわなかった。

【0045】得られた塗料の乾燥済み被覆層は実施例4のそれと比較すると有意な程に不十分な光沢及びコイン擦傷耐性を有した。

#### 【0046】実施例5

別の水溶性化合物としてポリアクリルアミドの適性の証明：ラテックス5として記載されるラテックスは、その場での重合により得られたポリアクリルアミドの存在下にビニルアセテートとビニルベルサテートとを共重合することにより形成された。次の方法を使用した。実施例1で用いたアニオン系の高分子電解質分散剤の0.6重量部と、実施例1でまた用いた如き非イオン系表面活性剤の80重量%水溶液の1.6重量部と、アクリルアミドの1.5重量部とを、攪拌機と還流冷却器と反応剤用の入口とを備えたガラス製の重合容器に収容した48.8重量部の水に室温（20～25℃）で溶解させた。容器を窒素でフラッシュ洗浄し、次いで窒素雰囲気下に維持した。攪拌機を始動させ、該溶液を55℃に加熱した。0.36重量部の水に溶解した0.07重量部の第3級ブチルハイドロパーオキシドフリーラジカル開始剤を、加熱した溶液に添加し、続いて0.9重量部の水に溶解した0.07重量部のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート（ナホル）を添加し、容器の内容物の温度は60℃に昇温し、これはアクリルアミドの発熱重合を示している。温度を50分間60℃に維持し、次いで25.0重量部のビニルアセテートと6.2重量部のビニルベルサテートと0.65重量部の第3級ブチルハイドロパーオキシドとを、10.9重量部の水に溶かした0.65重量部のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートと3重量部の非イオン系表面活性剤との溶液を定常的に添加するのと同時に2時間に亘って定速で各々添加した。共重合が生じ、これによってポリアクリルアミドの連鎖が化学的に結合したビニルアセテート／ビニルベルサテート共重合体のフィルム形成性粒子のコロイド状

態で安定な分散物を形成した。分散物を室温に放冷させ、攪拌を停止し、冷却した分散物を濾過した。濾液は、ラテックス5として記載される、ポリアクリルアミドの水溶性化合物に結合したフィルム形成性共重合体粒子のコロイド状態で且つ少なくとも部分的には立体的に安定な分散物よりなることが見出された。ラテックス5中の共重合体粒子は290nmの数平均粒度と287Kのフィルム形成最低温度とを有し、ポリアクリルアミドの少なくともアミド基は練り顔料1の二酸化チタン粒子上に吸着し得た。ラテックス5のpHを実施例1の如く8に調節した。

【0047】塗料（塗料5）は28.8重量部の練り顔料を71.3部のラテックス5中に攪拌させて0.18の二酸化チタン粒子の容積分率“f”を得ることにより形成された。練り顔料中で攪拌すると、二酸化チタン粒子に共重合体粒子が自然に結合して重合体で改質した粒状二酸化チタンのコロイド状態で安定な分散物が製造された。塗料5の厚さ20.0μmの被覆層を平坦な表面に塗布し、室温で7日間乾燥させるとしかる後に塗料の乾燥フィルムが得られ、塗料5の向上した粘度及び乾燥したフィルムの向上した不透明度及びスクラブ耐性と共に向上した光沢及びコイン擦傷耐性を示した。

#### 【0048】実施例6

別の水溶性化合物としてポリビニルピロリドンの適性の証明：ポリアクリルアミドの代りに水溶性化合物としてポリ（ビニルピロリドン）を用い、ビニルベルサテートの代りに共単量体としてブチルアクリレートを用い且つわずかに改質した練り顔料を用いる以外は本質的に実施例5の方法を反復した。得られた練り顔料及びラテックスは練り顔料6及びラテックス6と記載する。

【0049】練り顔料6の調製：表4に特記した如き種々の水溶性成分を、室温（20～25℃）で1lの不銹鋼製容器に収容した水に溶解させた。分散剤及び発泡防止剤は練り顔料1で用いたのと同じであり、セルロースはラテックス1で用いたのと同様であるが、実際にはユニオンカーバイド社から入手し得る“セロサイズ”QP300である。殺生物剤は二酸化チタン粒子の分散物で使用するために市販の慣用殺菌剤である。用いた二酸化チタン粒子は練り顔料1で用いたのと同じであり、実際にはラテックス1について用いたのと同じ分散技術を用いて水溶性成分の前記溶液に分散させた。

#### 【0050】

表 4

成 分	重 量 部
水	26.86
40重量%水溶液としての分散剤	0.7
ヒドロキシエチルセルロース	0.2
発泡防止剤	0.04
*NP50非イオン系表面活性剤	3.9
殺生物剤	0.1
二酸化チタン粒子	68.2
全 量	100.00

\*非イオン系表面活性剤は2.0重量%の水と1分子当り50個のエトキシレート単位を含有するノニルフェノールエトキシレートの80重量%とよりなる水溶液である。

得られた二酸化チタン粒子の分散物は8のpHと5～6のpHで生起する等電点とを有することが見出された。

【0051】ラテックス6の調製：実施例1で用いたアニオン系高分子電解質分散剤の0.3重量部と、表4の下部で引用した非イオン系の表面活性剤溶液の1.6重量部と、セルロース“セロサイズ”QP300の0.1重量部と、ビニルピロリドンの2.8重量部とを室温（20～25℃）で、攪拌機、還流冷却器及び反応剤用の入口を備えたガラス製の重合容器に収容した水54.8重量部に溶解させた。容器を窒素でフラッシュ洗浄し、次いで窒素の雰囲気下に維持した。攪拌機を始動させ、該溶液を55℃に加熱した。0.05重量部の水に溶かした0.05重量部の第3級ブチルハイドロパーオキシドフリーラジカル開始剤を加熱した溶液に添加し、続いて0.5重量部の水に溶かした0.06重量部のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートを追加し、容器の内容物の温度は60℃に上昇し、これはビニルピロリドンの発熱重合を示している。温度を50分間60℃に維持し、次いで19.1重量部のビニルアセテートと8.2重量部のブチルアクリレートと0.6重量部の第3級ブチルハイドロパーオキシドを各々、7.3重量部の水に溶かした0.6重量部のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートと3重量部の実施例1で用いた非イオン系表面活性剤との溶液を定常添加すると同時に、2時間の期間に亘って定速で添加した。共重合が生起し、これによってポリビニルピロリドンの連鎖が化学的に結合したビニルアセレート／ブチルアクリレート共重合体のフィルム形成性粒子のコロイド状で安定な分散

物が生成した。分散物を室温に放冷させ、攪拌を停止し、冷却した分散物を濾過した。濾液はポリビニルピロリドンの水溶性化合物に結合したフィルム形成性共重合体粒子のコロイド状態で見つ少なくとも部分的に立体的な状態で安定な分散物よりなることが見出された。この濾液はラテックス6と記載される。ラテックス6中の共重合体粒子は90nmの数平均粒度と28.5Kのフィルム形成性最低温度とを有し、ポリビニルピロリドンのアミノ基又はカルボニル基の1方又は他方は練り顔料6の二酸化チタン粒子上に吸収し得た。ラテックス6のpHは実施例1の如く8に調節した。

【0052】塗料（塗料6）は28.8重量部の練り顔料6を71.3重量部のラテックス6中に攪拌して0.18の二酸化チタン粒子の分率“f”を与えることにより形成された。練り顔料中で攪拌すると、二酸化チタン粒子に共重合体粒子が自然に結合して、重合体で改質した粒状二酸化チタンのコロイド状態で安定な分散物を製造した。塗料6の厚さ200μmの被覆層を平坦な表面に塗布し、室温で24時間乾燥させ、すると塗料の乾燥したフィルムが得られ、これは塗料6の向上した粘度と乾燥したフィルムの向上した不透明度及びスクラブ耐性と共に向上した光沢及びコイン擦傷耐性を示した。

#### 【0053】実施例7

高いフィルム形成最低温度の重合体の使用、超音波分散の使用及びポリエチレングリコール連鎖を含有する水溶性化合物の使用の証明：メチルメタクリレートとエチルアクリレートとの共重合体の粒子を含有し且つ室温よりも十分に高いフィルム形成最低温度を有するラテックス



は“ラテックス7”と記載され、これを超音波振動を用いてわずかに変性した変種の練り顔料1と混合し、変性した変種は“練り顔料7”と記載する。

【0054】練り顔料7の調製：練り顔料7は、使用した諸成分の量が表5に明記される如くである以外は練り

表 5

成 分	重 量 部
水	29.9
分散剤	0.3
二酸化チタン	69.8
全 量	100.00

ラテックス7の調製：先ず200000の重量平均分子量のメトキシポリ(エトキシレート)メタクリレートの50重量部を45重量部のブチルアクリレート及び5重量部のグリシジルメタクリレートと共重合体させ続いて得られた共重合体のグリシジル基の若干をアクリル酸と反応させることによって該共重合体を改質することにより重合体状の水溶性化合物を形成した。共重合はフリーラジカル開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを用いて還流下に78℃でエタノール中で行なった。共重合を4時間持続させ次いで生成物を室温(20~25℃)に放冷させた。十分なアクリル酸とオキシラン環開裂触媒即ちN-ココナット-N, N-ジメチルアミンとを添加して0.01重量部のハイドロキノンと共に重合体中のグリシジル基の75%と反応させ、次いで該混合物を還流下に78℃に再加熱し、その温度に3日間維持しその際該混合物に空気を緩慢に流出させながら維持した。次いで改質した生成物を室温にまで戻して放冷させ、得られるエタノール性溶液は41重量%の改質済み共重合体を含むし、該共重合体は練り顔料7の粒状二酸化チタン上に吸着し得るポリ(エトキシレート)連鎖と炭素-炭素不飽和結合を介して別の重合体に化学的に結合し得る懸垂アクリレート部分とを含むしてなる重合体状の水溶性化合物であった。

【0056】次に8.9重量部の水溶性化合物を含む前記のエタノール性溶液21.8重量部を、攪拌機と還流冷却器と反応利用の入口とを備えたガラス製重合容器に收容した1140重量部の水に室温で溶解させた。該容器を窒素でフラッシュ洗浄し次いで窒素の雰囲気下に維持した。攪拌機を始動させ、溶液を80℃に加熱した。

【0057】73.9重量部のメチルメタクリレートと26.1重量部のエチルアクリレートと1.5重量部のアゾビスイソブチロニトリルフリーラジカル開始剤とを重合容器に添加し、その温度を4時間80℃に維持し

顔料1の調製で用いたのと同じ成分及び技術を用いて調製された。二酸化チタン粒子の数平均粒径は300nmであった。

【0055】

た。メチルメタクリレート及びエチルアクリレートのみならず水溶性化合物も巻き込んで使用された共重合が生じ、水溶性化合物が共重合した本質的にメチルメタクリレート/エチルアクリレート共重合体の非フィルム形成性粒子のコロイド状態で安定な分散物を製造した。分散物を室温に放冷させ、攪拌を停止し、冷却した分散物を濾過した。濾液は共重合体粒子から懸垂するポリ(エトキシレート)連鎖から該粒子の立体安定性について由来した非フィルム形成性共重合体粒子のコロイド状態で立体的に安定な分散物よりなることが見出された。共重合体粒子は80nmの数平均粒度と333Kのフィルム形成性最低温度とを有した。ラテックス7のpHは実施例1の如く8に調節した。

【0058】塗料7の製造：5.6.3重量部のラテックス7を1.1のガラスビーカーにそぎ、磁気攪拌棒を用いて攪拌した。90分の期間に亘って攪拌を続行させ、50重量部の練り顔料7を注入器のポンプからラテックスに徐々に添加すると重合体粒子は二酸化チタン粒子に自然に結合した。重合体で改質した粒状二酸化チタンの流動性でコロイド状態で且つ立体的作用で安定化した水性分散物が得られたが、該改質粒子が凝集する若干の傾向がある。従って次いで分散物を10分間の超音波振動にかけて凝集量を低下させた。この脱凝集した分散物は0.67の二酸化チタン粒子の分率“f”を含むした。

【0059】重合体で改質した粒状二酸化チタンの性状は透過型の電子顕微鏡写真と走査型の電子顕微鏡写真との両方で見る事ができた。図3に示した通り、若干の重合体粒子は図面の図1に示した如く個々の二酸化チタン粒子の表面の周りに配置されて見られることができ、若干の重合体粒子は図2に示した如く凝集体中に存在する。重合体粒子が実際に二酸化チタン表面に接触しているかどうか又は重合体粒子が二酸化チタン表面からわずかに隔離しているかどうかはみることはできないが、重

合体粒子の本質的に球状の形状の変形は実質上生じなかった。重合体粒子と二酸化チタン粒子の個数比 $N$ は大体2.5:1であり、これは二酸化チタン粒子の周りに単

$$N_{SAT} \approx 3.64 \cdot \frac{D_t}{D_p} + 1^2 \approx 8.0 \text{である。}$$

塗料7は二酸化チタン粒子の容積分率“ $f$ ”を0.18に低下させるのに十分な量のメチルメタクリレート／エチルヘキシルアクリレート／アクリル酸重合体よりなるアクリル系のフィルム形成性ラテックスに対して、脱凝集された且つ重合体で改質した粒状二酸化チタンの分散物を混合することにより製造された。塗料7の厚さ200 $\mu$ mの被覆層を平坦な表面に塗布し、室温で7日間乾燥させ、すると塗料の乾燥したフィルムが得られ、これは塗料7について改良された粘度と乾燥したフィルムの改良された乳白度と共に改良された光沢及びコイン擦傷耐性を示した。

#### 【0060】実施例8

水の存在下に顔料表面上へ重合体粒子の非延展性状の証明：近似分子量2000のメトキシポリ（エチレンオキッド）の連鎖が化学的に結合したビニルアセテートとビニルベルサテートとの共重合体の粒子を含有し且つラテックス8と呼ばれるラテックスに対して実施例7の如き練り顔料を混合することにより、塗料8と呼ばれる塗料を製造した。

【0061】ラテックス8を形成するために、分子量1100の非イオン系ノニルフェノールポリ（エチレンオキッド）表面活性剤の2.0重量部と2100の重量平均分子量のメトキシポリ（エチレンオキッド）メタクリレートの7.5重量部とを420重量部の水に添加し、温度は50℃に昇温し、該溶液を窒素で掃気した。次いで80重量部のビニルアセテートと20重量部のビニルベルサテートとを添加した。この添加に続いて1.5重量部のアソビスシアノバレリアン酸と7.5重量部のエタノールと2.7重量部の2モル水酸化アンモニウム溶液と5.2重量部の水とよりなる水性混合物を添加した。温度を上昇させ80℃に維持した。窒素での掃気及び攪拌を反応終了まで維持した。ビニルアセテート及びビニルベルサテートのみならずメトキシポリ（エチレンオキッド）メタクリレートをも反応に関与する共重合反応が生じ、メトキシポリ（エチレンオキッド）メタクリレートが共重合した本質的にビニルアセテート／ビニルベルサテート共重合体のフィルム形成性粒子のコロイド状態で安定な分散物を製造した。該分散物を室温に放冷させ、攪拌を停止し、冷却した分散物を濾過した。濾液はそれらの立体安定性が共重合体粒子から懸垂するポリ（エチレンオキッド）連鎖から由来するフィルム形成

層として収容できる最大個数 $N_{SAT}$ について約8.0:1の値と対比され、即ち

性共重合体粒子のコロイド状態で立体的に安定した分散物よりなることが見出された。共重合体粒子は290nmの数平均粒度と288Kのフィルム形成最低温度とを有した。ポリ（エチレンオキッド）連鎖の大部分は重合体粒子の表面に化学的に結合された。ラテックス8の $\rho$ Hは実施例1の如く8に調節した。

【0062】塗料8を生成するために、激しく攪拌しながらしかも30分に亘って練り顔料をラテックスに緩慢に添加しながら、300重量部のラテックス8と53重量部の練り顔料8とを混合した。全体の方法は25℃で実施した。分散物中の二酸化チタン粒子の容積分率“ $f$ ”は0.15であった。重合体粒子と二酸化チタン粒子の個数比は大体6:1であった。

【0063】生成物は、立体安定化を保有する、重合体で改質した粒状二酸化チタンの流動性のコロイド状態で安定な分散物である。

【0064】ある容量の分散物を同容量の塩化カルシウムの5%溶液に添加した。該混合物を振盪させ、24時間放置した。凝集沈澱は観察されなかった。未改質の二酸化チタン粒子の試験料と同じ試験を行なうと塩溶液と混合した時には直ちに凝集沈澱が生じた。

【0065】走査電子顕微鏡が示す処によれば重合体粒子は二酸化チタン粒子上に延展せず二酸化チタン粒子の表面のうちごく小さな部分のみに載っているに過ぎない。これは $\gamma$ 因子が $-1$ より小さいか又は $-1$ に等しい値を有することを示す試験と合致した。この試験は表面エネルギーがビニルアセテート／ビニルベルサテート共重合体の表面エネルギーと接近して類似している溶剤として酢酸ブチルを用いて欧州特許公開第0327199A号又は米国特許第4997864号明細書に記載される試験方法により実施した。

【0066】実施例9  
二酸化チタン粒子用のカチオン系表面活性剤の使用の証明：次の変更を行なう以外は練り顔料8に用いた方法により、練り顔料9と呼ばれる練り顔料を形成した：アニオン系の顔料分散剤の代りにドデシルトリメチルアンモニウムブロマイドであるカチオン系分散剤を使用し、発泡防止剤も包含させた。練り顔料9の種々の成分の量を表6に示す。

【0067】

表 6

成 分	重 量 部
水	126
カチオン系分散剤	2.3
発泡防止剤	0.03
二酸化チタン	50
全 量	100.00

二酸化チタンを別成分の溶液に添加する直前に超音波振動を始動させ、この添加は15分の期間に亘って一様に実施した。超音波照射を更に2.5分間続行した。得られた二酸化チタン粒子の分散物はカチオン系のコロイド安定性を有した。

【0068】“ラテックス9”とも呼ばれるラテックスはラテックス7を形成するのに用いた方法を用いて調製された。ラテックス9はその粒子の数平均粒度が恐らくは重合条件又は粒度測定法における若干の偶発的変更により80nmの代りにわずか77nmに過ぎないという事実を除いてはラテックス7と同一である。

【0069】“塗料9”とも呼ばれる塗料は167.7重量部のラテックス9を11のビーカーにそゞぎ且つ次いで25℃で超音波振動にかけることにより形成された。12.9重量部の練り顔料9を30分の期間に亘ってラテックスに添加し、その間振動及び25℃の温度を維持した。走査電子顕微鏡が確認した処によれば、重合体粒子は二酸化チタン粒子の周りに自然と結合した。得られた重合体で改質した粒状二酸化チタンの水性分散物

はコロイド状態且つ立体作用により安定であることが見出された。

【図面の簡単な説明】

【図1】重合体で改質した粒状二酸化チタンの2個の例の断面図解図である。

【図2】複数の改質二酸化チタン粒子が互に凝集されている重合体で改質した粒状二酸化チタンの側の断面図解図である。

【図3】改質済み二酸化チタン粒子の結晶構造の電子顕微鏡写真図である。

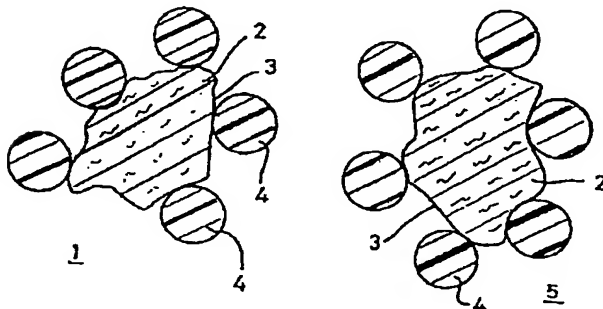
【図4】重合体粒子の数平均粒度(Dp)が二酸化チタン粒子の数平均粒度より大きい、重合体で改質した粒状二酸化チタンの例の断面図解図である。

【図5】接触角θの設定を示す図解図である。

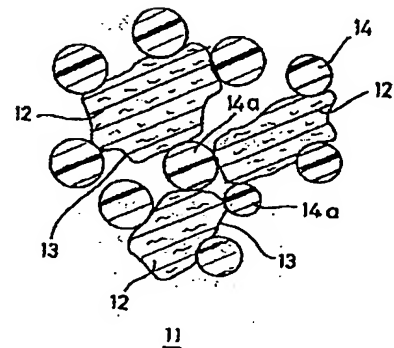
【符号の説明】

- 2, 12, 22, 32 二酸化チタン粒子
- 3, 13, 33 粒子表面
- 4, 14, 24, 34 重合体粒子

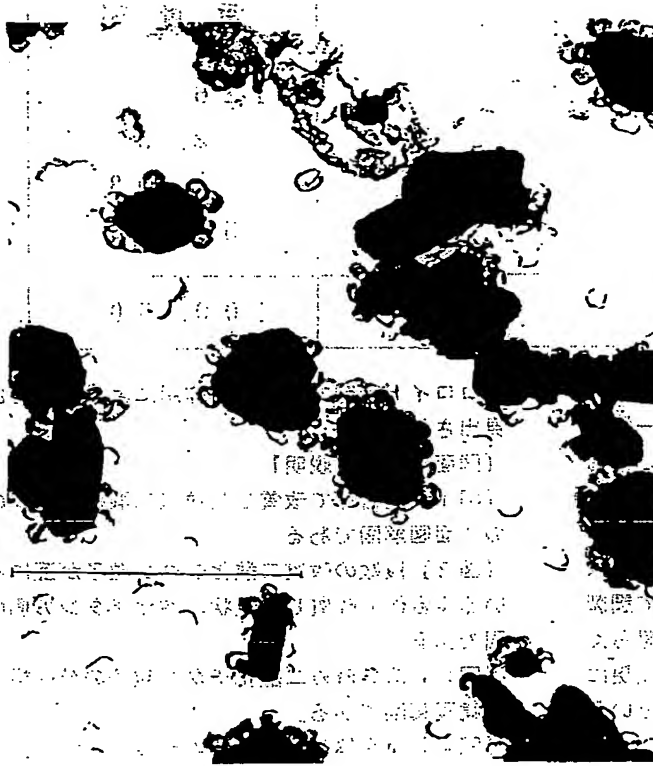
【図1】



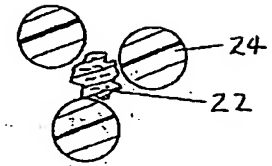
【図2】



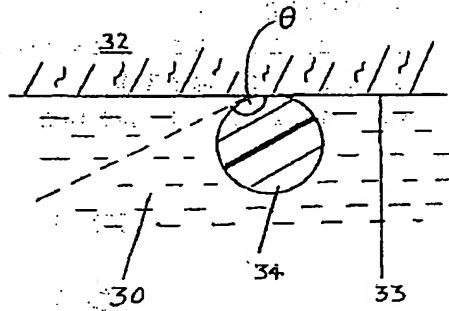
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 ジュリアン・アルフレッド・ウォータース  
イギリス国、アールジイ8・0エツチエ  
ル、パークシャー、ガーリングーオンーテ  
ームズ、ウオリングフオード・ロード、89